



TITLE:

Aminocyclitolの合成に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

長谷川, 明

CITATION:

長谷川, 明. Aminocyclitolの合成に関する研究. 京都大学, 1964, 農学博士

ISSUE DATE:

1964-06-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211305>

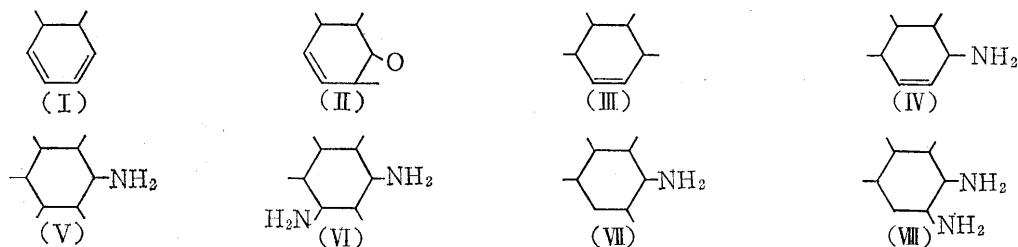
RIGHT:

氏 名	長 谷 川 明 は せ がわ あきら
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	農 博 第 47 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 6 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学位論文題目	Aminocyclitol の合成に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 島 稔 教 授 三 井 哲 夫 教 授 緒 方 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

アミノサイクリトールは数多くの抗生物質の重要な構成成分であるが、これにはきわめて多数の立体異性体が存在するので、その系統的合成法の確立は含糖抗生物質ならびに関連化合物の合成や、その作用機構解明の上に大変重要な課題である。

本論文は5章からなっており、ベンゼングライコール (I) から合成したコンドリトール (III) およびコンドラミン (IV) を出発物質としたアミノサイクリトールの新合成法について述べている。



(上式で1は水酸基をあらわす。)

(1) コンドラミン (IV) およびイノサミン (V) の合成

ベンゼングライコール (I) の水酸化反応により合成したコンドリトール (III) の5立体異性体を酸化してエポキシドとし、アンモニアで開環して8種類のイノサミン (V) を合成した。

一方ベンゼングライコール (I) の4種類のモノエポキシド (II) を合成し、アンモニアで開環して4種類のコンドラミン (IV) を初めて合成することに成功し、さらにこの物質の水酸化反応を行なって10種類のイノサミン (V) を合成し、それぞれの立体構造を確定した。

(2) イノサジアミン (VI) の合成

コンドラミン (IV) の4立体異性体を酸化してアンヒドロイノサミンを合成し、これをアンモニアで処

理して7種類のイノサジアミン(VI)を合成し、その立体構造を合成経路およびNMRスペクトルにより決定した。

(3) デオキシイノサミン(VII)の合成

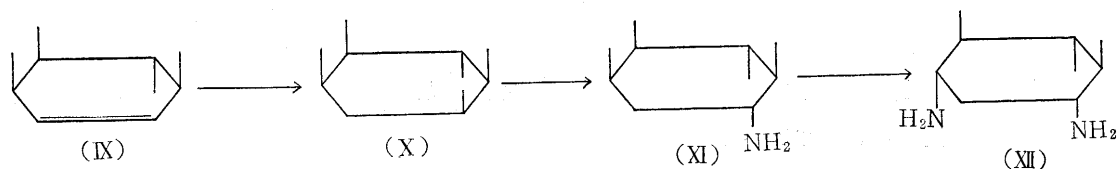
コンドラミン(IV)に臭素水を作用させプロモデオキシイノサミンを合成し、一方アンヒドロイノサミンを臭化水素で処理してプロモデオキシイノサミンを合成した。これら両方法により合成されたプロモデオキシイノサミンを加圧下で還元することにより、4種類のデオキシイノサミン(VII)を合成し、その立体構造を合成経路およびNMRスペクトルにより決定した。

(4) デオキシイノサジアミン(VIII)の合成

デオキシイノサミン(VII)のテトラアセタートをコンドラミンから合成し、1個存在する遊離の水酸基を酸化してデオキシイノサミノーズとし、これをオキシムとしたのち、ナトリウムアマルガムで還元してデオキシイノサジアミン(VIII)を合成し、その立体構造を確定した。

(5) 2-デオキシストレプタミン(XII)の合成

2-デオキシストレプタミン(XII)はカナマイシンやネオマイシンなどの母核としてきわめて重要な化合物であるが、つぎの合成経路により初めてこれを合成することに成功した。



まずコンドリトール-F (IX) のテトラアセタートに臭素水を作用させプロモヒドリンとし、これを還元したのち加水分解して3-デオキシ-エピーイノシトール(X)を合成した。この物質の有する5個の水酸基のうち1個だけを白金触媒を用いて選択的に酸化してケトンとし、これをオキシムとしたのち還元すると2種類のデオキシイノサミンが得られた。このうちの3-デオキシ-ミオ-イノサミン-4 (XI) をN-アセチル誘導体へ導き、白金触媒による選択的酸化をもう一度行なってケトンを作り、オキシムとしたのち還元して目的物である2-デオキシストレプタミンを合成し、カナマイシンを加水分解して得たものと同定、その立体構造を確定した。

論文審査の結果の要旨

近年アミノサイクリトールに属するイノサミン、イノサジアミン、デオキシイノサジアミンがストレプトマイシン、カナマイシン、ネオマイシン、ハイグロマイシンなどの抗生物質の重要な構成成分であることが判明して以来、アミノサイクリトールの合成は、これら含糖抗生物質の合成や、作用機構の解明にきわめて重要な研究課題となった。しかしこれらのアミノサイクリトールにはいずれも多数の立体異性体が存在するので、これを立体特異的に合成することは困難な問題であり、これまで適当な合成法は発見されていなかった。

本論文の著者はコンドリトールおよび著者が初めて合成し命名したコンドラミンを出発物質とするアミノサイクリトールの系統的な合成法を確立し、11種類のイノサミン、7種類のイノサジアミン、6種類の

デオキシイノサミン、2種類のデオキシイノサジアミンを合成し、これら多数の立体異性体の構造を確定したことは大変立派な業績である。とくにカナマイシン、ネオマイシンなどの母核として、多くの抗生物質の重要な構成成分であるにもかかわらず、これまで誰も合成できなかった 2-デオキシストレプタミンを巧みに合成したことは特筆すべき業績である。

このように本論文は有機合成化学、微生物化学の分野に大きい貢献をなした誠に貴重な論文といえよう。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。